

# Magnetic and Transport Properties of the AuCu<sub>3</sub>-type Sm Compounds (AuCu<sub>3</sub>型Sm化合物の磁性 及び伝導)

著者	劉 博
号	1141
発行年	1989
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/25065">http://hdl.handle.net/10097/25065</a>

氏名・（本籍）	リユー 劉	ボウ 博
学位の種類	理	学 博 士
学位記番号	理博第	1 1 4 1 号
学位授与年月日	平 成 元 年	11 月 29 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当	
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）物理学第二専攻	
学位論文題目	Magnetic and Transport Properties of the AuCu <sub>3</sub> -type Sm Compounds （AuCu <sub>3</sub> 型 Sm 化合物の磁性及び伝導）	
論文審査委員	（主査） 教 授 中 川 康 昭	
	教 授 糟 谷 忠 雄 助 教 授 笠 谷 光 男	

## 論 文 目 次

*Chapter 1* Introduction

*Chapter 2* Sample Preparations

*Chapter 3* Experimental Methods and Apparatus

3.1 Magnetic Susceptibility Measurement

3.2 Magnetization Measurement

3.3 Electrical Resistivity and Magnetoresistivity Measurement

3.4 Hall Effect Measurement

3.5 Thermoelectric Power Measurement

3.6 Specific Heat Measurement

3.7 Elastic Constants Measurement

3.8 Thermal Expansion and Magnetostriction Measurement

3.9 *UPS* Measurement

*Chapter 4* Experimental Results

- 4.1 Magnetic Susceptibility
- 4.2 Magnetization
- 4.3 Electrical Resistivity and Magnetoresistivity
- 4.4 Hall Effect
- 4.5 Thermoelectric Power
- 4.6 Specific Heat
- 4.7 Elastic Constant
- 4.8 Thermal Expansions and Magnetostrictions
- 4.9 UPS Spectrum

*Chapter 5* Discussion and Analysis

- 5.1 Magnetic Ground States and CEF Parameters
- 5.2 Coexistence of Dipolar and Quadrupolar Orderings
- 5.3 Dense Kondo Effect in  $SmX_3$  ( $X = Pd, In, Sn, Tl, Pb$ )

*Chapter 6* Conclusion

Acknowledgments

Published Work

# 論文内容要旨

## 序 論

1970年代後半より、稀土類化合物における近藤効果の研究が世界各地で盛んに行われてきた。特に $4f^0$ と $4f^1$ の配置を持つ多くのCe化合物においては、近藤効果の特徴付けるような振舞いが観測された。その中でも、 $CeB_6$ ,  $CeCu_6$ ,  $CePb_3$ ,  $CeAl_3$ 等で代表される高濃度近藤効果 (dense Kondo effect) を示す物質は特に典型例として注目され、多くの実験及び理論の報告がなされてきた。一方、Sm化合物のような数個の $4f$ 電子 (ホール)を含むような稀土類系に於ける近藤効果の報告は現在のところ、ごく稀である。果して、Sm化合物 ( $Sm^{3+}$ は $Ce^{3+}$ と同様 $J=5/2$ ) においても、Ce化合物と同様に近藤効果を示す物質が存在するか否かを探索し、その物性を調べると同時に、典型的なCe近藤物質と比較、検討する事は稀土類化合物の近藤効果の普遍的概念の確立のために非常に重要な意味を持つと思われる。

$CeX_3$ と $SmX_3$  ( $X=Pd, In, Sn, Tl, Pb$ )は共に $AuCu_3$ 型結晶構造を持つ化合物である。 $CeX_3$  ( $CeTl_3$ を除く)の磁性及び伝導に関しては多くに研究がなされてきた。その結果、 $CePb_3$ と $CeIn_3$ は反強磁性秩序を伴う高濃度近藤物質であり、 $CePd_3$ と $CeSn_3$ は高い $T_K$ を持つ価数揺動物質であることが明らかにされている。一方、 $SmX_3$  ( $X=Pd, In, Sn, Pb$ )については、多結晶による帯磁率の報告のみしかない事を考えれば、 $AuCu_3$ 型Sm化合物の単結晶を作製し、(1). その物性を系統的に調べた上で、(2). Sm化合物に於ける近藤効果の研究をすることは非常に興味あるところであり、本研究の目的である。

## 試料作製及び実験手段

本研究に使用した試料 $SmX_3$  ( $X=Pd, In, Sn, Pb, Tl$ )は全てMoのルツボを用いてブリッジマン法によって作製した単結晶である。このようにして作製した単結晶試料について電気抵抗及び磁気抵抗、ホール効果、磁化、帯磁率、熱起電力、比熱、超音波、熱膨張、光電子分光等の多岐に亘る測定がなされ、それらの結果を総合して $AuCu_3$ 型化合物の物性の理解に努めた。

## 実験結果の考察及び結論

$SmX_3$  ( $X=Pd, In, Sn, Pb, Tl$ )の比熱測定により種々の興味深い現象が観測された。今まで磁気的な相転移の無いと言われた $SmPd_3$ が $T=1.36K$ で反強磁性体になることが新たに判明した。 $SmPb_3$ については、 $T=5.1K$ での反強磁性秩序は一次相転移であることが分かった。 $SmTl_3$ に於て $5.8K$ で強磁性相転移に対応するピークが観測された他に $8.6K$ にもう一つの異常も見られた「図1」。 $SmSn_3$ と $SmIn_3$ に関しては、各々のネール点 ( $T_N=9.8K$ と $14.8K$ )に対応するピークが観測された他に、各々 $10.8K$ と $16.4K$ で緩やかなピークも見られた。これらの異常は電気抵抗、熱膨張等においても観測され、 $SmX_3$ 固有のものである。これらの興味ある

実験結果に引続き各試料での電子比熱係数 ( $\gamma$ ), 電気抵抗, 帯磁率の温度依存性等の測定及びそれらの解析から次のことが新たに判明した。

### 1). 結晶場中の基底状態及び分裂の大きさ

$\text{Sm}^{3+}$  イオン ( $J=5/2$ ) のエネルギー準位は立方対称の結晶場中で  $\Gamma_7$  (Doublet) と  $\Gamma_8$  (Quartet) に分裂する。磁気比熱からエントロピーが計算され, 全ての  $\text{AuCu}_3$  型 Sm 化合物で結晶場中の  $\text{Sm}^{3+}$  イオンの基底状態は  $\Gamma_8$  であることが示された。弾性定数の低温側での強いソフトニングもやはり全ての  $\text{SmX}_3$  に於いて  $\Gamma_8$  が基底状態であることを示唆する。強磁性体である  $\text{SmTl}_3$  の磁化測定からその容易軸が  $\langle 100 \rangle$  方向であるということが分かったが, この結果も  $\Gamma_8$  が基底状態の可能性を支持する。ショットキー比熱及び弾性定数の解析から求めた結晶場分裂の大きさは大体一致しているし, その他の  $\text{AuCu}_3$  型稀土類化合物との対応関係も得られた。よって,  $\text{SmX}_3$  ( $X=\text{Pd, In, Sn, Pb, Tl}$ ) の結晶場に於ける基底状態は  $\Gamma_8$  であり, 同じ結晶構造の Ce 化合物とは逆であると結論された。

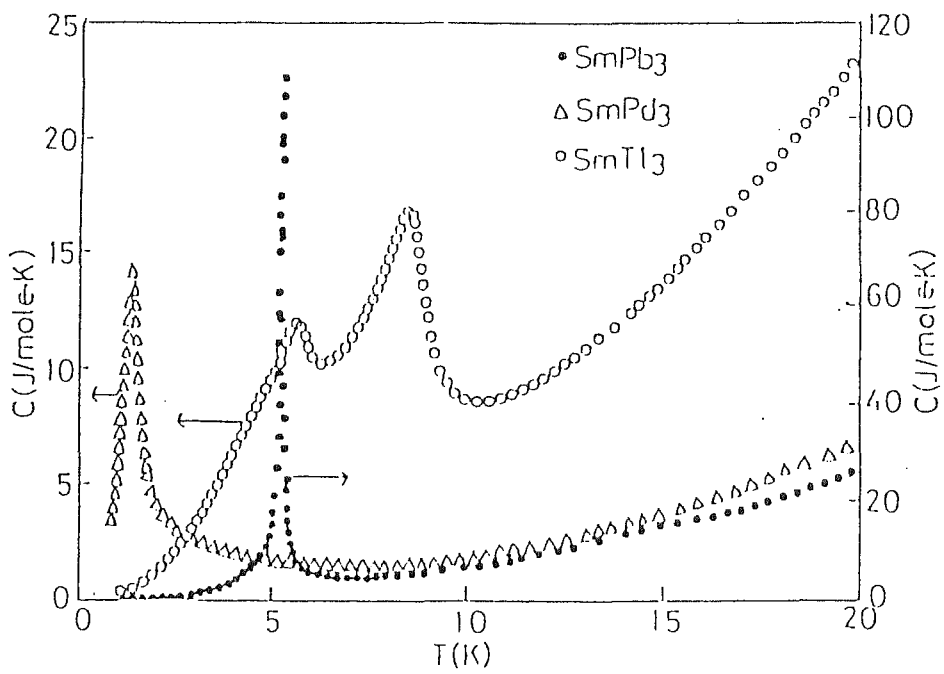
### 2). 磁氣的秩序及び四重極秩序の共存

上述した  $\text{SmX}_3$  ( $X=\text{Pd, In, Sn, Pb, Tl}$ ) の比熱などの測定から観測された異常の起因については (反) 強磁性秩序の他に四重極秩序 (Quadrupolar Ordering) による可能性が考えられる。事実,  $\text{SmX}_3$  の基底状態が電氣的四重極モーメントをもつ  $\Gamma_8$  であることも上記の可能性を支持する ( $\Gamma_7$  は四重極モーメントを持たない)。我々は dipolar と quadrupolar 相互作用を考慮に入れた時のモデルについて分子場近似を用いてその秩序パラメーター ( $M$  と  $Q$ ) 及びそれらの比熱を計算した。その結果, dipolar 相互作用 ( $J$ ) と quadrupolar 相互作用 ( $K$ ) との比の大きさによって,  $M$  と  $Q$  は異なる温度で秩序したり, 同じ温度で一次相転移になったり, 二次相転移になったりすることが分かり, 計算された比熱の温度依存性で定性的に実験事実を説明することが出来た。

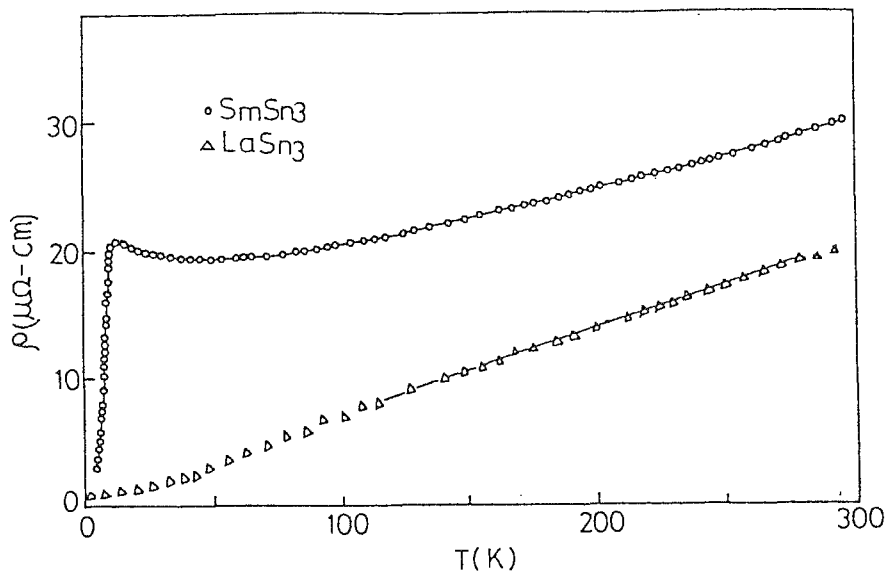
### 3). 高濃度近藤効果

我々は  $\text{SmX}_3$  ( $X=\text{Pd, In, Sn, Pb, Tl}$ ) について帯磁率の温度依存性を測定し, 分子場近似を用いての解析を行った。その結果, スピン間の交換相互作用だけで  $\text{SmSn}_3$  や  $\text{SmPb}_3$  に於ける低温側での帯磁率が抑制されている事実を説明するには無理があり, (その代わりに) 磁気モーメントを “殺す” ような働きのする近藤効果を考慮に入れなければならないという結論に至った。又,  $\text{SmX}_3$  ( $X=\text{Sn, Pb, Tl}$ ) においては, 低温での比熱から電子比熱係数  $\gamma$  値が各々約 180, 200, 130  $\text{mJ/mole} \cdot \text{K}^2$  であると評価され, フェルミレベルでの高い状態密度を示す。特に  $\text{SmSn}_3$  においては, 電気抵抗で近藤効果の振舞いが観測された「図 2」。希薄系 ( $\text{La, Sm}$ )  $\text{Sn}_3$  においても近藤効果を示すので, 結局,  $\text{SmSn}_3$  は Sm 化合物に於ける数少ない典型的な高濃度近藤物質の一つであることが本研究で明らかとなった。同型の  $\text{AuCu}_3$  型 Ce 化合物の基底状態は  $\Gamma_7$  で, Sm 化合物とは逆であり, 両者の直接物性を比較することは出来ない。そこで  $\Gamma_8$  が基底状態である典型的な高濃度近藤物質  $\text{CeB}_6$  と比較を行い, その近藤濃度 ( $T_K$ ) の値は数度 K であると見積った。

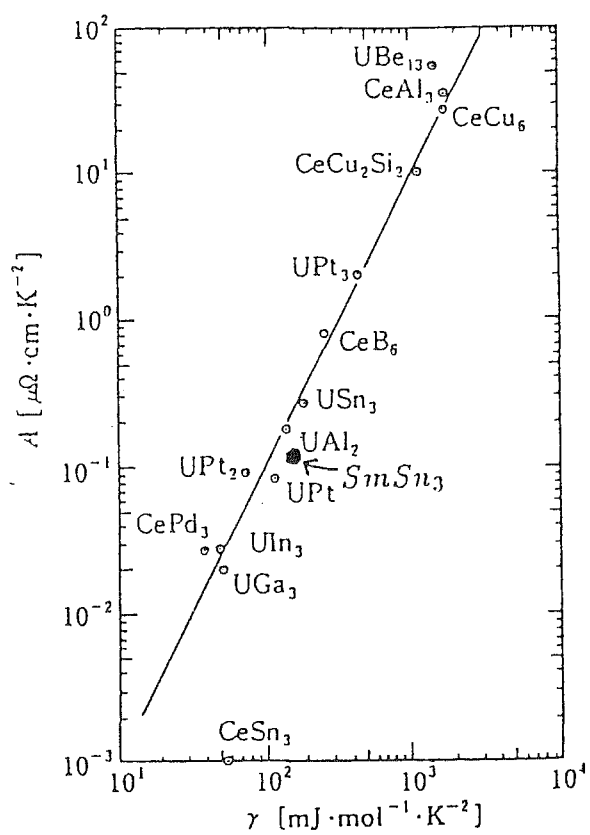
我々は更に  $\text{SmSn}_3$  を中心に低温領域での電気抵抗，熱起電力，ホール効果，比熱等を詳細に測定した。5K 以下の低温領域に於いてはその電気抵抗は  $T^2$  依存性というフェルミ液体的な振舞いを示し，その比例係数 (A) は  $0.12\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$  である。又，低温側での正の磁気抵抗についてもコヒーレント状態での振舞いとして理解できる。ホール効果の測定から5K に負の極大が見られ，コヒーレント状態への移りを示唆する。熱起電力にはやはり5K 付近にピークがあり，電気抵抗やホール効果等の結果に対応している。以上の低温領域での振舞いは重い電子系である  $\text{CeCu}_6$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeAl}_3$  等に良く似ている。よって， $\text{SmSn}_3$  は多くの Ce 近藤格子と同様に coherent 状態においては重い電子系のフェルミ液状態にあるとの結論に至った。「図3」に種々の典型的なヘビー・フェルミオン物質の低温での電気抵抗の  $T^2$  の係数 A と電子比熱係数  $\gamma$  の関係をプロットし， $\text{SmSn}_3$  の位置づけを行った。



「図 1」



「図 2」



「図 3」



## 論文審査の結果の要旨

本論文は、 $\text{AuCu}_3$  型立方晶構造をもつ希土類化合物  $\text{SmX}_3$  ( $x = \text{Pd, In, Sn, Tl, Pb}$ ) の磁性に関連した物性を詳細に検討したものである。希土類元素を含む金属間化合物については、近年近藤効果の研究がさかに行われており、本研究の当初の目的は  $\text{Sm}$  を含む高濃度近藤物質を探索することにあった。

化合物中の  $\text{Sm}$  は二価と三価の間の価数揺動を示すばかりでなく、それぞれの基底多重項と励起多重項との間のエネルギー差が小さいという特徴をもっている。さらに  $\text{Sm}^{3+}$  の基底多重項  $^6\text{H}_{5/2}$  は立方対称の結晶場で四重項  $\Gamma_8$  と二重項  $\Gamma_7$  とに分裂するが、そのいずれが基底状態になるかという問題が重要である。すなわち、 $\Gamma_8$  の場合には四重極モーメントが存在するため、低温で四重極秩序に伴う相転移を示す可能性がある。四重極秩序は  $\text{Ce, Tm, Dy}$  などの化合物で見いだされているが  $\text{Sm}$  化合物についてはこれまで報告されていない。

本研究の第一の成果は上記のすべての  $\text{SmX}_3$  について四重極秩序の存在を示唆したことである。比熱測定の結果、通常の磁気秩序（強磁性または反強磁性）が起こるよりも高温で四重極秩序による二次相転移を示す場合や、両方の秩序が同時に起こることによる一次相転移を示す場合があることを見だし、さらにエントロピーの計算から基底状態が  $\Gamma_8$  であることを確かめた。これは四重極秩序の問題だけでなく一般的な相転移の問題にとっても重要な成果である。

第二の成果は単結晶試料の作成に成功し、弾性率  $c_{11}-c_{12}$ ,  $c_{44}$  の精密な測定を可能にしたことである。その温度依存性の解析結果も、上述の  $\Gamma_8$  状態の四重極秩序を支持している。また単結晶試料を用いて磁化の異方性の測定を行い、今後の新しい発展の基礎を固めている。

当初の目的であった近藤効果の研究については、電子比熱係数  $\gamma$ , エントロピーの温度変化をはじめ、電気抵抗、熱起電力、ホール効果、磁化率などの測定により、 $\text{SmSn}_3$  が一つの典型的な高濃度近藤物質であることを確認した。この結果は  $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{Sn}_3$  という希薄系の近藤効果の研究によって補強されており、本研究の第三の成果として位置づけられる。これらの物質系の近藤効果の研究は今後ますます発展することが期待される。

以上述べたように、本論文は希土類化合物の磁性に関連した物性を解明する上に貴重な貢献をしたものであり、著者が自立をして研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって劉博提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。